

379031



24

379031

SECCION TECNICA
 CLASE 7
 SUBCLASE e b

Como divisional de la Patente de Inven
ción nº. 360.810 del 28-11-1968.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: FIRMENICH & CIE.

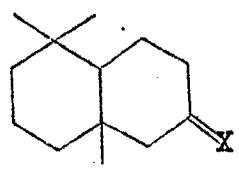
Residencia: 1211 GENEVE 8, Suiza.

Enunciado: "UN METODO PARA PREPARAR ESTERES".

Prioridad: de la solicitud de patente suiza
Nº. 17405/68 del 22 noviembre 1968.

Este invento se refiere a derivados de decalina
oxigenados, a su uso como ingredientes fragantes en la pre
paración de composiciones de perfume y productos perfuma
dos y a procedimientos para la preparación de dichos deri
vados de decalina.

Los derivados de decalina de este invento tienen
la fórmula



I

379031



en la que X representa oxígeno o dos radicales separados, de los que uno es hidrógeno y el otro es un grupo de la fórmula -O-CO-R (donde R es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado, saturado, con 1 a 6 átomos de carbono, o un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado, insaturado, con 2 a 6 átomos de carbono).

5.

En la fórmula I anterior, R puede representar un radical alquílico, por ejemplo metilo, etilo, n- e iso-propilo, n- e iso-butilo, n- e iso-amilo, n- e iso-hexilo o butilo

10.

terciario; o un radical alquénico con uno o dos enlaces dobles, por ejemplo vinilo, 1-propenilo, alilo, iso-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, iso-1-butenilo, iso-2-butenilo, 3,3-dimetilalilo, iso-1-pentenilo, iso-2-pentenilo, iso-1-hexenilo, iso-2-hexenilo, iso-3-hexenilo,

15.

1,3-butadienilo, 1,3-pentadienilo, 2,4-pentadienilo, iso-1,3-butadienilo, iso-1,3-pentadienilo, 2,4-hexadienilo o iso-2,4-hexadienilo; o un radical alquínico, por ejemplo etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 2-butinilo, 3,3-dimetil-1-propinilo o 4-metil-2-pentinilo.

20.

La lista anterior de radicales no es una reseña completa, sino mera ilustración de los numerosos significados que puede adoptar R.

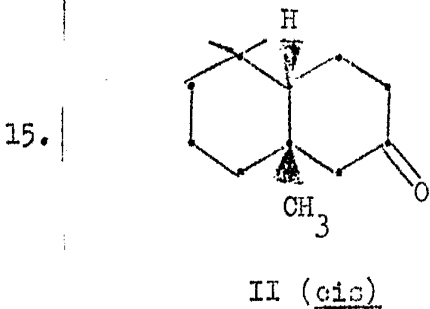
25.

Se ha comprobado que los nuevos derivados de decalina tienen propiedades de fragancia particularmente interesantes y valiosas y, en consecuencia, resultan útiles como ingredientes fragantes en la industria de perfumería.

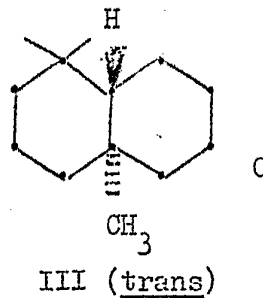


En particular, los nuevos derivados de decalina pueden usarse como ingredientes odoríferos en la preparación de perfumes concentrados o diluidos y productos perfumados tales como jabones, detergentes, productos cosméticos, ceras y otros artículos que pueden perfumarse para hacerlos más atractivos en el aspecto comercial.

El compuesto de la fórmula I en que X es oxígeno, o sea la 1,7,7-trimetil-biciclo(4.4.0)decan-3-ona, existe en dos formas isómeras, que están representadas por las fórmulas siguientes:



y



20. Ambos isómeros despliegan un olor fuerte, generalmente leñoso, que tiene una nota ambarina.

Los ésteres de la fórmula I en los que X representa hidrógeno más el grupo -O-CO-R despliegan también olores leñosos fuertes, que tienen mayor tenacidad que el de las cetonas II y III. Además, el carácter leñoso de los ésteres difiere más o menos del de dichas cetonas.

25.

37903 12 4 ABR

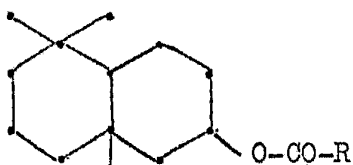


- Las proporciones en que pueden usarse los nuevos derivados de decalina para producir efectos odoríferos deseables varían dentro de límites bastante amplios y dependen del tipo de producto a que se añaden. En la preparación de composiciones de perfume, por ejemplo, pueden lograrse efectos interesantes con proporciones de 0,1 a 10% de dichos derivados, a base del peso total de la composición. Cuando los nuevos derivados se usan en productos perfumados en combinación con otras sustancias fragantes,
- 5.
10. las proporciones de dichos derivados pueden ascender a 10-5000 ppm del peso total del producto. En otros casos (por ejemplo, en la preparación de concentrados o modificadores que más adelante han de diluirse con disolventes o mezclarse con otras sustancias fragantes antes del uso o
15. que sirven como bases de perfume), la concentración de dichas cetonas puede ser superior al 10%, por ejemplo del 15% o aún más.

- Las proporciones que aquí se han indicado constituyen ilustraciones solamente y no valores absolutos. Se entiende que cabe usar otras concentraciones según los efectos odoríferos específicos que hayan de producirse.
- 20.

Según el invento, los ésteres de la fórmula

25.



IV

379031

24



se obtienen también haciendo reaccionar 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno con una mezcla de un ácido mineral y un ácido orgánico de la fórmula $R-COOH$, donde R tiene el significado que se ha definido antes. Ejemplos de ácidos minerales

5. apropiados son el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido perclórico y el ácido clorhídrico.

Según el invento, las cetonas II y III se preparan por un procedimiento que comprende oxidar 1,7,7-trimetil-biciclo(4.4.0)decan-3-ol mediante un agente oxidante.

10. Esta oxidación puede efectuarse por los medios usuales, por ejemplo mediante carbonato argéntico en presencia de tierra de diatomáceas, o mediante derivados oxidados de ciertos elementos de transición, tales como el cromo y el cobre (véase, por ejemplo, Organic Chemistry por D.J. Cram y G.S. Hammond, páginas 432-436, McGraw-Hill, Nueva York, 1959). La oxidación puede llevarse también a cabo por medio de una cetona en presencia de un alcóxido de aluminio, según el método de Oppenauer. Cetonas apropiadas para la oxidación anterior son la acetona, la ciclohexanona, la dietilcetona, la metiletilcetona y la metilhexilcetona. Los alcóxidos apropiados incluyen el butóxido, el isobutóxido y el isopropóxido de aluminio. La oxidación se efectúa preferentemente por medio de CrO_3 o de metiletilcetona en presencia de isopropóxido de aluminio.

25. Las cetonas resultantes de la oxidación del carbinol



379031

24

- mencionado antes constan de una mezcla de los isómeros cis y trans. La cristalización de esta mezcla por los medios usuales proporciona en forma pura el isómero cis, sólido. El isómero trans, líquido, se separa luego de las aguas madres de la cristalización por cromatografía preparatoria de fase vaporosa, según los procedimientos usuales. Ambos isómeros tienen propiedades odoríferas semejantes; el isómero trans tiene un olor ligeramente más alcanforado que el isómero cis. Cuando se desee, se los puede usar por separado en la industria de perfumería. Sin embargo, en la práctica resulta más económico utilizar como ingrediente odorífero la mezcla de las cetonas isoméricas cis y trans.
5. El carbinol de la fórmula V utilizado en la preparación de las cetonas II y III puede prepararse, por ejemplo, saponificando ésteres de la fórmula IV. La saponificación puede llevarse a cabo por los métodos convencionales; por ejemplo, mediante álcalis (como KOH, NaOH y LiOH), en presencia de alcoholes (como el metanol o el alcohol amílico) acuosos.
10. El 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno (VII) utilizado como intermediario en uno de los procedimientos para preparar los ésteres IV puede obtenerse haciendo reaccionar haluro (por ejemplo, el cloruro o el bromuro) de geranilo VIII con un haluro (por ejemplo, el cloruro o el bromuro) de alilo IX, en las condiciones usuales de la reacción de
- 15.
- 20.
- 25.

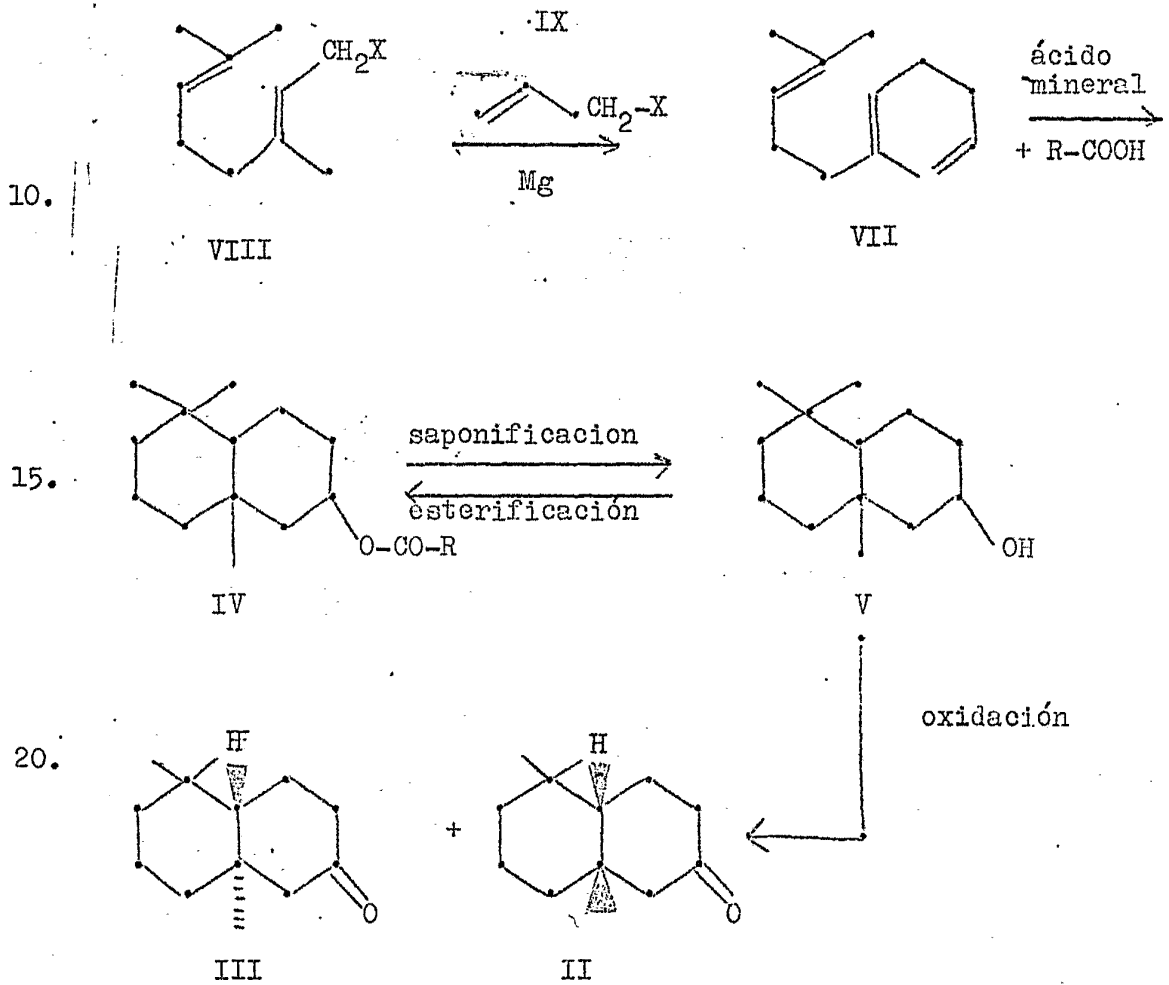
379031



Grignard.

La preparación de las cetonas II y III, de los ésteres IV y de los diversos intermediarios se resume en el diagrama de reacción que sigue, en el cual X representa

5. halógeno.



379031



El invento se ilustra todavía de manera más detallada por medio de los ejemplos que siguen, en los cuales las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5. Composición de perfume del tipo "Chipre"

Se preparó una composición de perfume del tipo "Chipre" mezclando entre sí los ingredientes siguientes (partes en peso):

	Undecenal al 10% +	10
10.	Dodecanal al 10% +	20
	Rosa sintética	60
	Jazmín sintético	120
	Hidroxicitronelal	30
	Isojasmona	5
15.	Gamma-nofilionona	90
	Resinoido de estoraque, al 50% +	60
	Alcohol cinámico	15
	Bergamota	45
	Apio al 10% +	70
20.	Citral al 10% +	30
	Pachuli	100
	Sándalo oriental	20
	Vetiver Borbón	40
	Acetato de cedrilo	15

= 10 =

379031



	Musgo de encina absoluto, al 50% ⁺	40
	Esencia de mirra	20
	Láudano cristalizado absoluto, al 10% ⁺	20
	Civeta natural desengrasada, al 10% ⁺	20
5.	Cetona de almizcle	60
	Cumarina	30
	Etilvainilla	15
	Jazmin absoluto	10
	Esencia de tosa búlgara	<u>5</u>
10.	Total	950

⁺En ftalato de dietilo.

15. Añadiendo a 950 g de esta combinación 50 g de una mezcla 1:1 aproximadamente de 1,7,7-trimetil-biciclo(4.4.0)decan-3-onas cis y trans, la composición resultante presentó una agradable nota ambarina y leñosa que tenía un toque muy natural.

EJEMPLO 2

Composición de perfume del tipo "Chipre floral"

20. Se preparó una composición de perfume "Chipre floral" mezclando entre si los ingredientes siguientes (partes en peso):

379031



	Decanal al 10% ⁺	5
	Undecenal al 10% ⁺	45
	Dodecanal al 10% ⁺	10
	Lirio de los valles sintética	150
5.	Esencia sintética de rosa	150
	Jazmín sintético	90
	Clavel sintético	50
	Bergamota	90
	Ylang extra	45
10.	Tarragona al 10% ⁺	30
	Musgo de encima absoluto, al 50 % ⁺	30
	Láudano cristalizado absoluto, al 10% ⁺	20
	Lágrimas de benzoina, al 10% ⁺	10
	Civeta natural desengrasada, al 10% ⁺	15
15.	Gamma-metilionona	60
	Pachuli	5
	Sándalo oriental	30
	Cumarina	25
	Ambreta almizclada	10
20.	Cetona almizclada	50
	Esencia de flores de azahar, absoluta, al 10% ⁺	15
	Jazmín absoluto	10
	Rosa absoluta	20
	Undecalactona al 10% ⁺	10
	Vainillina al 10% ⁺	5
	Total	990

379031 24



+ en ftalato de dietilo.

5. Añadiendo a 990 g de esta combinación 10 g de cis-1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ona, la composición resultante presentó una grata nota ambarina y leñosa, que tenía un toque muy natural.

EJEMPLO 3

Preparación de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-onas cis y trans

- a) 6,10-Dimetil-1,5,9-undecatrien
10. Se suspendieron en éter absoluto (100 cc) doladuras de magnesio desengrasadas (84 g, 3,5 moles). Se activó el magnesio con un cristal de yodo y en el curso de unas tres horas se añadieron a gotas 300 g (1,75 moles) de cloruro de geranilo y luego 268 g (3,5 moles) de cloruro de alilo
15. en 800 cc de éter. Se hirvió la mezcla por 4 horas y luego de la enfrió y se la virtió en una solución de 200 g de NH₄Cl en 1 litros de agua helada. Se extrajo la solución con éter y los extractos se trataron de la manera ordinaria. Después de concentración, dieron 384 g de 6,10-dimetil-1,5,9-
20. -undecatrieno bruto, que se utilizó sin más purificación.

b) 1,7,7-Trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol

A 50°, se añadieron a gotas en el curso de 1.1/2 ho-

379031 .24



- ras aproximadamente 384 g del trieno preparado según el párrafo a) anterior a una mezcla de ácido fórmico al 98% (2,7 kg), H_2SO_4 concentrado (270 g) y dioxano (1000 cc). Después de agitar a 60° por 3 horas, se enfrió la mezcla y
5. se la virtió en hielo. Se extrajo con éter y los extractos se neutralizaron con Na_2CO_3 acuoso al 10% y luego se lavaron con H_2O hasta neutralidad. Se secó el extracto de la manera ordinaria y se le concentró. El residuo (430 g) se agitó por 4 horas a temperatura de reflujo con una mezcla de KOH (140 g),
10. H_2O (140 cc) y metanol (1500 cc). Se eliminó el metanol bajo presión reducida y se extrajo el residuo con éter. El extracto se neutralizó, se lavó y se secó de la manera ordinaria. Luego se le concentró y se destiló el residuo (350 g) en vacío (punto de ebullición, 114-125°/0,001 Torr), que dio el
15. carbino! deseado, de punto de fusión 53-54°.

c) Oxidación de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol

- A 40-45° y en el curso de unas 2 horas se añadió a gotas una solución de CrO_3 (0,53 moles) en 200 cc de agua a una solución en 800 cc de ácido acético glacial de 105 g.
20. (0,53 moles) del carbino! preparado como se ha descrito en el párrafo b) anterior. Se calentó la mezcla a 70° por 4 horas y, luego del enfriamiento, se la extrajo con éter y se trató el extracto de la manera ordinaria. Después de concentrar, se obtuvieron 95 g de una mezcla bruta de

379031

24



1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ona cis y trans (1:1 aproximadamente). Se recristalizó dos veces en hexano el producto bruto y se obtuvieron 46,5 g del isómero cis puro, de punto de fusión 46-47°. Espectro infrarrojo (fase líquida): 965, 1215, 1450, 1705 y 2940 cm^{-1} ; espectro de resonancia magnética nuclear (CCl_4): 0,86 (6H, s), 0,96 (3H, s), 1,43 (8H, m), 1,95 (2H) y 2,23 (2H, m) ppm(δ).

Se concentraron las aguas madres que habían quedado de la cristalización anterior y el residuo, que contenía principalmente el isómero trans, se purificó por cromatografía preparatoria de fase vaporosa en una columna de 2,5 m. de "Carbowax 20M", a 150° y con una circulación de He de 40 cc/minuto. Espectro de resonancia magnética nuclear (CCl_4): 0,87 (6H, s), 1,13 (3H, s), 1,5 (8H, m) y 2,2 (4H, m) ppm(δ).

EJEMPLO 4

Preparación de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ona

Se calentó en ebullición por 6 horas una mezcla de 19,6 g de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol (preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, párrafo b), 72 g de metiletilcetona, 50 cc de tolueno, 10,5 g de isopropóxido de aluminio y 2 g de cloruro de aluminio. Después de enfriar la mezcla, se la agitó con 200 cc de H_2SO_4 al

10% y se extrajo con tolueno. El extracto se trato de la manera ordinaria y, por destilación, dio 8,2 g de la biciclo-cetona, de punto de ebullición 85-90°/0,001 Torr.

EJEMPLO 5

24 AB



5. Preparación de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ona

a) 6,10-Dimetil-1,5,9-undecatrieno

Se suspendieron en 1700 cc de éter doladuras de magnesio (51 g, 2,1 moles) y se activaron con un cristal de yodo. Se añadió a gotas cloruro de alilo (153 g, 2,0 moles) en 200 cc de éter, procediendo de manera que durante toda la adición la mezcla se mantuviera a temperatura de reflujo. Se sometió la mezcla a reflujo por 2 horas más y luego se le añadió a gotas, a temperatura de reflujo, una solución de cloruro de geranilo puro al 82%, técnico (210 g, 1,05 moles), en 200 cc de éter. Se agitó la mezcla por 2 horas a la temperatura ambiente y luego se la enfrió hasta 10° y se la acidificó ligeramente con ácido acético acuoso al 20%. Se extrajo la mezcla con éter, se neutralizaron los extractos con NaOH al 10%, se lavaron con agua, se secaron de la manera ordinaria y se concentraron. El residuo dio 217 g de trieno bruto en forma de un líquido de color amarillo claro, cuya pureza era del 80% según la cromatografía de fase vaporosa; se le utilizó sin más purificación.

379031.24



b) 1,7,7-Trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol

- Se añadió a gotas a 30-35° a una mezcla de ácido acético (1 kg) y H₂SO₄ concentrado (165 g) 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno (500 g) preparado tal como se ha descrito en a). La reacción desprendió mucho calor y la adición requirió 4 horas. Se agitó la mezcla reaccional a 40° por 3 horas más y luego, con agitación enérgica, se añadieron de 3 a 5 litros de agua helada. Se extrajo la mezcla dos veces con éter de petróleo (de punto de ebullición 80-100°), se neutralizaron los extractos con NaOH al 10% y se lavaron con H₂O. Se eliminó la humedad por destilación azeotrópica con el disolvente, y la ulterior concentración dio 562 g de acetato de carbinilo bruto. Se añadieron al acetato alcohol amílico (1124 g) y KOH (199 g, 3,54 moles) y se sometió la mezcla a reflujo por 4.1/2 horas. Después de enfriar, se agitó la mezcla con 10 litros de H₂O y se separó la capa alcohólica. Después del tratamiento ordinario, la destilación del residuo dio 246 g de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol, de punto de ebullición 95-127°/0,025-0,08 Torr.

c) Oxidación de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol

Se disolvió en 2,5 kg de acetona, purificada por los medios usuales, el carbinol preparado de la manera que se ha descrito antes en el párrafo b) (246 g). A gotas y

379031 24



5. refrigerando para mantener la temperatura a 23-25°, se añadió mezcla oxidante de "Jones" (642 g), preparada según J. Chem. Soc. 39 (1946). Se dejó la mezcla aparte por 2 horas y luego se la agitó con 1,5 litros de agua y 500 cc de éter de petróleo (punto de ebullición, 80-100°). Se dejó reposar la mezcla durante una noche y a continuación se la extrajo dos veces con éter de petróleo. Los extractos combinados, tratados de la manera ordinaria, dieron 220 g de bicicloetona bruta. Destilando esta última se obtuvieron 10. 107,6 g de la mezcla de los isómeros cis y trans; punto de ebullición, 77-85°/0,015-0,025 Torr. Esta mezcla se utilizó directamente como ingrediente en perfumería.

EJEMPLO 6

15. Preparación del acetato de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)decan-3-ol

En lugar de saponificar el acetato de carbinilo bruto preparado según se ha descrito en el Ejemplo 5, párrafo b), se le fraccionó para obtener el éster puro con rendimiento del 87%; punto de ebullición, 90-91°/0,01 Torr.

20. Análisis: Calculado para $C_{15}H_{26}O_2$ C 75,58% H 11,00%
Hallado C 75,77% H 11,09%

Espectro de resonancia magnética nuclear (CCl_4): 0,80 (3H, s), 0,88 (3H, s), 1,00 (3H, s), 1,1-1,8 (12H, multiplete amplio), 1,90 (3H, s) y 4,80 (1H, banda ancha).

379031

24



EJEMPLO 7

Preparación de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)deca-3-ol-acetato

5. Se calentaron a 90° durante 2 horas 22 g de 1,7,7-trimetilbicyclo(4.4.0)deca-3-ol con 15 g de anhídrido acético y 15 g de piridina. Se extrajo la mezcla con éter y, después del tratamiento ordinario, se obtuvieron 23 g de 1,7,7-trimetil-bicyclo(4.4.0)deca-3-ol-acetato puro, de punto de ebullición 90-91°/0,01 Torr.

10.	<u>Análisis:</u>	Calculado para C ₁₅ H ₂₆ O ₂	C 75,58%	H 11,00%
		Hallado	C 75,77%	H 11,09%

EJEMPLO 8

15. Si en el Ejemplo 7 se reemplaza el anhídrido acético por una cantidad equivalente de anhídrido propiónico, butírico o acrílico, se obtienen los ésteres correspondientes en rendimientos comparables.

La tabla que sigue resume los resultados obtenidos con dichos anhídridos:

	<u>Anhídrido</u>	<u>Esteres (punto de ebullición)</u>
	propiónico	98-102°/0,02 Torr
	butírico	113-117°/0,05 Torr
20.	acrílico	85-88°/0,01 Torr

**POOR
QUALITY**

379031

24 A



EJEMPLO 9

Se preparó una composición de perfume del tipo leñoso y ambarino por mezcla de los ingredientes siguientes:

5.	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Feniletanol	155
	Resinoide de estoraque al 50 % ⁺	215
	Heliotropina	85
	Citronelol	50
10.	Vainillina	50
	Cetona almizclada	40
	Pachuli	25
	Civeta sintetica al 10% ⁺	50
	Acetato de bencilo	<u>280</u>
15.	Total	950.

La adición de 50 g de 1,7,7-trimetilbicyclo-(4,4,0)decil-(3)-acetato a 950 g de la mezcla anterior dio por resultado una composición de perfume que tenía más riqueza y rotundidad.

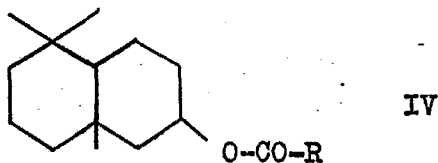
20. ⁺ en ftalato de dietilo.



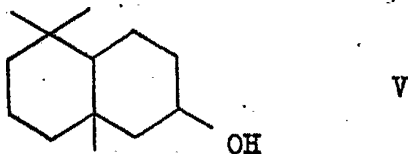
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar ésteres de la fórmula



en la que R representa un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que, si la insaturación se halla entre los átomos de carbono 1 y 2 del radical insaturado, este último contiene a lo menos dos átomos de carbono, caracterizado por esterificarse un carbinol de la fórmula



con un agente acilante de la fórmula R-COX (VI), donde R tiene el significado que se le ha atribuido antes y X representa un grupo saliente fácil de separar.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que el producto obtenido es formiato de 1,7,7-trimetil-biciclo[4.4.0]7-decilo-(3).

3. Un método según la reivindicación 1, en el que el producto obtenido es acetato de 1,7,7-trimetil-biciclo[4.4.0]7-decilo-(3).

379031 24



4. Un método según la reivindicación 1, en el que el producto obtenido es propionato de 1,7,7-trimetil-biciclo[4.4.0]-decilo-(3).

5 5. Un método según la reivindicación 1, en el que el producto obtenido es butirato de 1,7,7-trimetil-biciclo[4.4.0]-decilo-(3).

6. Un método según la reivindicación 1, en el que el producto obtenido es acrilato de 1,7,7-trimetil-biciclo[4.4.0]-decilo-(3).

10 7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA PREPARAR ESTERES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 24 de abril de 1970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20